Einige Versuche aus dem Gebiet der organischen Chemie.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolf Strecker,**
o. ö. Professor der Chemie an der Universität Tübingen

vorgelegt von

Johannes Skalweit
aus Labian.

Tübingen, 1870.
Druck von Heinrich Laupp.

Seinem theuern Vater

dem

Königl. Pr. Baukonducteur

August Skalweit

in Labian

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0078

Ueber die Umwandelung von Cinchonidin in eine Oxybase.

Während die zahlreichen Basen des Opiums unter sich in Betreff ihrer chemischen Formeln, der physikalischen und chemischen Eigenschaften, so wie ihrer physiologischen Wirkung keine Aehnlichkeit zeigen — abgesehen von Morphin und Codeïn, welche homolog sind — findet man bei den Alkaloïden der Chinarinden eine weit grössere Uebereinstimmung.

Sicher nachgewiesen sind darin nur 4 Alkaloïde, nämlich Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin, welche unter einander in verschiedener Hinsicht Aehnlichkeit zeigen. Sie sind sämmtlich tertiäre Diaminbasen, vereinigen sich mit einem oder zwei Aequivalenten Säure zu Salzen, geben beim Erhitzen zum Theil identische Zersetzungsproducte, haben eine ähnliche physiologische Wirkung und zeigen auch in ihrer chemischen Zusammensetzung Aehnlichkeit. Bekanntlich sind Chinin und Chinidin isomer, so wie andererseits Cinchonin und Cinchonidin gleichfalls dieselbe Zusammensetzung zeigen, so dass sie also je zwei Paare

bilden. Die chemische Formel des ersten Paares unterscheidet sich nur durch ein Sauerstoffatom von der Zusammensetzung des zweiten. Es könnte daher die Verwandlung eines Gliedes des zweiten Paares in ein Glied des ersten Paares durch Einführung von einem Atom Sauerstoff als eine möglicherweise ziemlich einfach auszuführende Verwandlung erscheinen.

Den ersten Versuch in dieser Richtung hat vor einigen Jahren Hermann Strecker ausgeführt [1]), indem er Cinchonin erst mit Brom behandelte und dem hierbei entstehenden Bromsubstitutionsproduct durch Kochen mit Kalilauge das Brom wieder entzog, wofür Sauerstoff eintrat. Er erhielt hiebei eine dem Chinin zwar isomere, aber in den Eigenschaften sowohl von Chinin als Chinidin durchaus verschiedene Base, welche er als Oxycinchonin bezeichnete.

Ich habe einen ähnlichen Versuch mit vollkommen reinem Cinchonidin ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

Cinchonidin wurde fein gepulvert mit Schwefelkohlenstoff übergossen und allmälig, unter fortwährendem Umschütteln, eine entsprechende Menge Brom zugetröpfelt. Es bildete sich eine gelbe in feinen Nadeln krystallisirte Substanz, welche in Alkohl leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas löslich war. Die alkoholische Lösung wurde durch Kochen mit Wasser, welches ganz allmälig zugesetzt werden musste, von Alkohol befreit und blieb etwa 48 Stunden lang der Wärme ausgesetzt. Beim Verdampfen unter der Luftpumpe krystallisirte

1) Annalen Chem. Pharm. CXXIII, 379.

aus dieser Lösung ein bromwasserstoffsaures Salz in langen farblosen Nadeln.

Die Analyse desselben ergab:

0,4098 Grm. getrocknete Substanz,

mit salpetersaurem Silber versetzt, gaben

0,2483 Grm. Bromsilber,

entsprechend 25,8 % Br.

Ferner:

0,5342 Gr. getr. Substanz, ebenso behandelt,

0,3200 Grm. Bromsilber,

entsprechend 25,5 % Brom.

Da man nun beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd nur das als Bromwasserstoff in der Verbindung befindliche Brom erhält, so wurde zur Bestimmung des Gesammtgehalts des Broms die organische Substanz in einer Silberschaale mit Kalihydrat geglüht und nach dem Ansäuern mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Hiebei gaben

0,6425 Grm. Substanz

0,7680 Grm. Bromsilber,

entsprechend 50,71 % Brom.

Ferner:

0,4305 Grm. Substanz,

0,5140 Grm. Bromsilber,

entsprechend 50,8 % Brom.

Die Resultate führen zu der Formel:

$$C_{20} H_{22} Br_2 N_2 O + 2 H Br,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Berechnet:		Gefunden:	
C_{20}	= 38,22	—	—
H_{22}	= 3,50	—	—
Br_2	= 25,48	—	—
N	= 4,46	—	—
O	= 2,55	—	—
H_2	= 0,31	—	—
Br_2	= 25,48	25,8	25,5
	100,00		
Br_4	= 50,96	50,71	50,8.

Es wurde jetzt die alkoholische Lösung des Bibromcinchonidin unter Zusatz von Kalihydrat gekocht. Nachdem das Kochen viele Stunden unterhalten war, wurde mit Wasser ausgefällt und der Niederschlag aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Die Untersuchung zeigte, dass noch nicht alles Brom entfernt worden war.

0,2705 Grm. desselben gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Fällen durch salpetersaures Silberoxyd noch 0,0789 Gr. Bromsilber, entsprechend einem Gehalt von 12,39 % Brom.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und metallischem Kupfer hatte ergeben:

1) 0,3012 Grm. Substanz,
   0,7071 Grm. Kohlensäure,
   0,1743 Grm. Wasser,
entsprechend: 64,02 % C,
   6,43 % H.
2) 0,176 Grm. Subst. gaben
   0,4142 Grm. Kohlensäure und
   0,1018 Grm. Wasser,

entsprechend:

64,2 Kohlenstoff,
6,43 Wasserstoff.

Dem Gehalt von 12,39 % Brom entsprechend enthielt die Substanz noch 36,09 % Bibromchinidin, welche sich in folgender Weise vertheilen:

C_{20}	=	18,58
H_{22}	=	1,70
Br_2	=	12,39
N_2	=	1,24
O	=	2,17
		36,19.

Es sind demnach in 63,91 Oxycinchonidin gefunden:

1. 64,02 — 18,58 % C = 45,44 %,
und 6,43 — 1,70 % H = 4,73 %.
2. 64,2 — 18,58 % C = 45,62 %,
und 6,43 — 1,70 % H = 4,73 %.

Diese Werthe deuten darauf hin, dass die unreine Oxybase die Zusammensetzung:

$C_{20} H_{24} N_2 O_3$ hatte, wie die gefundenen und berechneten Werthe zeigen:

		Berechnet:	Gefunden %:
C_{20}	= 70,59	— 45,11	45,44 — 45,62
H_{24}	= 7,05	— 4,51	4,73 — 4,73
N_2	= 8,25	— 5,27	— —
O_3	= 14,11	— 9,02	— —
	100,00	63,91.	

Ueber Verbindungen von Brenztraubensäure mit schwefligsauren Alkalien.

Auf die Homologie von Brenztraubensäure und Glyoxylsäure hat zuerst A. Strecker aufmerksam gemacht und er veranlasste deshalb die Untersuchung des Verhaltens ersterer Säure gegen Barythydrat durch Dr. Finckh [1]). Während aber die Glyoxylsäure durch Barytwasser einfach in Oxalsäure und Glycolsäure sich spaltet, entsteht aus der Brenztraubensäure hierdurch zwar auch Oxalsäure, aber das zweite Product ist nicht der Glycolsäure homolog, sondern in Folge einer verwickelten Umsetzung entstehen complicirtere Säuren, Uvitinsäure und Uvitonsäure.

Durch die Untersuchungen von Wislicenus [2]) und Debus [3]) wurde ferner constatirt, dass die Brenztraubensäure der Glyoxylsäure analog gegen Reductionsmittel sich verhält, indem sie unter Aufnahme von einem Molecül Wasserstoff in Milchsäure übergeht.

Die Glyoxylsäure vereinigt sich nach Art der Aldehyde und Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien zu schwer löslichen krystallinischen Verbindungen und ich habe daher versucht, ob die Pyrotraubensäure analoge Verbindungen bilden könne. Ziemlich reine Brenztraubensäure, erhalten durch trockene Destillation von Weinsäure und Rectification (der zwischen 160° und 170° übergehende Theil), wurde mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsauren Kali in dem

1) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 182.
2) Ann. Chem. Pharm. CXXIX, 81.
3) Ann. Chem. Pharm. CXXVII, 332.

Verhältniss versetzt, dass ein Molecül Brenztraubensäure einem Molecül schwefligsauren Kali entsprach. Nach längerem Kochen setzte ich die Mischung der freiwilligen Krystallisation an einem kalten Ort aus und es entstanden wasserhelle Krystalle, die durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein erhalten wurden.

Schon in kaltem Wasser ist das Salz leicht löslich, noch leichter löst es sich in kochendem Wasser auf.

5,989 Grm. einer bei 14 ° gesättigten Lösung in Wasser liessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand von 1,791 Kalisalz. Es lösen demnach 100 Theile Wasser bei 14 ° 42,6 Theile des Salzes.

Mit Chlorbaryum giebt die Lösung anfangs keinen Niederschlag, sondern erst nach einigen Minuten, derselbe ist jedoch in Salzsäure löslich. Ammoniak bewirkt in dieser Lösung augenblicklich eine weisse flockige Fällung von schwefligsaurem Baryt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung wird sogleich schweflige Säure frei. — Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0,5088 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 150 ° 0,0345 Grm. Wasser und der Rest von 0,4743 Grm. gab nach dem Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen mit etwas kohlensaurem Ammoniak

0,3403 Grm. schwefelsaures Kali,

entsprechend 0,1526 Kalium oder

32,17 % K. im trockenen Salz

und 6,7 % Krystallwasser.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter

in einer Silberschaale, Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum gaben

0,7785 Grm. getrocknete Substanz
0,7453 Grm. schwefelsauren Baryt,

entsprechend:

0,1021 Schwefel =
13,1 % S.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben

0,329 Grm. Salz
0,1746 Grm. Kohlensäure und
0,0530 Grm. Wasser,

entsprechend:

14,47 % C,
1,79 % H.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel $C_3 H_4 K_2 SO_6 + H_2 O$ ab, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe veranschaulicht:

	Berechnet %:	Gefunden %:
C_3	= 14,63	14,47
H_4	= 1,63	1,79
K_2	= 31,71	32,17
S	= 13,01	13,10
O_6	= 39,02	—
	100,00.	—

Krystallwasser:

Berechnet %:	Gefunden %:
6,7	6,8.

In gleicher Weise wurde der Versuch mit neutralem schwefligsaurem Natron angestellt und es gelang, ein in langen harten Säulen krystallisirendes Natronsalz zu erhalten.

Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, namentlich der Wärme. Es fängt erst bei 150 ° an zu verwittern und verliert bei 170 ° vollständig sein Krystallwasser und zwar verloren:

0,5145 Grm. lufttrockenes Salz

bei dem Trocknen bei 170 °

0,0580 Grm. Wasser,

entsprechend

11,2 % Wasser.

Diese Zahl würde darauf hindeuten, dass das Salz 1 ½ Molecül Krystallwasser enthält.

Zur Sicherheit habe ich eine abermalige Bestimmung des Wassergehalts vorgenommen. Ich erhielt hierbei von 0,8675 Grm. lufttrockenem Salz einen Wasserverlust von

0,0960 Grm.,

entsprechend

11,06 % Krystallwasser.

Ferner gaben

0,2195 Grm. des bei 170° getrockneten Salzes, mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, durch Fällen der sauren Lösung der Schmelze mit Chlorbaryum und Glühen des Niederschlages

0,242 Grm. schwefelsauren Baryt,

entsprechend

15,1 % Schwefel.

Endlich erhielt ich aus

0,4565 Grm. getrockneter Substanz
durch Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und Glühen mit kohlensaurem Ammoniak
0,3002 Grm. schwefelsaures Natron,
entsprechend
21,3 % Natrium.
und aus
0,328 Grm. Substanz auf dieselbe Weise
0,2136 Grm. schwefelsaures Natron,
entsprechend
21,1 % Na.

Diese gefundenen Resultate ergeben mit unzweifelhafter Sicherheit, dass die Zusammensetzung des Salzes der Formel:

$$2\ (C_3\ H_4\ Na_2\ SO_6) + 3\ H_2O$$

entspricht, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt:

	Berechnet:	Gefunden:
C_3	= 16,82	— —
H_4	= 1,87	— —
Na_2	= 21,49	21,3 — 21,1
S	= 14,95	15,1 —
O_6	= 44,87	— —
	100,00.	

Krystallwasser:

Berechnet:	Gefunden:
11,2	10,6 — 11,2.

Diese Verbindungen, deren allgemeine Formel im wasserfreien Zustand $C_3\ H_3\ RO_3 + HSO_3\ R_3$ ist, entsprechen demnach den von Debus [1]) dargestellten

1) Jahresbericht f. 1863, 365.

Verbindungen der glyoxylsauren Salze mit sauren schwefligsauren Alkalien, z. B. dem Salz $C_2 H Na O_3 + H SO_3 Na$.

Verwandlung der Brenztraubensäure in Isoäpfelsäure.

Bis jetzt noch nicht veröffentlichte Versuche des Herrn Prof. Strecker haben ihm gezeigt, dass die Glyoxylsäure gegen Blausäure und Salzsäure sich nach Art der Aldehyde verhält, indem die Elemente der Ameisensäure eintreten.

Es war hiernach zu erwarten, dass die Brenztraubensäure ein analoges Verhalten zeigen würde. In einer aufwärts gerichteten Retorte mit aufwärts stehendem Kühlapparat versetzte ich Brenztraubensäure mit Blausäure in kleinem Ueberschuss und setzte während des Kochens allmälig Salzsäure zu. Nach etwa 36 Stunden war kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen. Die Lösung wurde daher mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand mit kohlensaurem Baryt so lange versetzt, bis ein kleiner Ueberschuss sich nicht mehr auflöste. Aus dem Filtrat krystallisirte in weissen glänzenden Blättchen ein Barytsalz von folgenden Eigenschaften:

In kaltem Wasser war es fast gar nicht, in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Diese Lösung gab mit essigsaurem Bleioxyd einen flockigen Niederschlag, der in überschüssigem Fällungsmittel löslich ist, beim Stehen aber wieder krystallinisch sich abscheidet.

Ebenso entsteht durch salpetersaures Silberoxyd

ein flockiger nach einiger Zeit krystallinisch werdender farbloser Niederschlag.

In Salzsäure ist das Barytsalz leicht löslich und wird daraus durch Ammoniak nicht wieder gefällt. Inzwischen scheidet es sich beim Kochen wieder krystallinisch ab.

Durch Weingeist erhält man aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes eine ziemlich vollständige Fällung.

Kupferchlorid bringt sogleich keine Veränderung hervor, ebensowenig Quecksilberchlorid, doch trübt sich die Lösung bei längerem Stehen.

Dagegen erhält man mit salpetersaurem Quecksilberoxydul sofort einen reichlichen Niederschlag, welcher sich erst im grossen Ueberschuss des Reagens wieder auflöst.

Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

0,2515 Grm. bei 140° getrockneter Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Platintiegel

0,184 Grm. kohlensauren Baryt,

der durch Zusatz von Schwefelsäure und Glühen

0,218 Grm. schwefelsauren Baryt ergab.

In beiden Fällen entsprechen diese Zahlen

0,128 % Baryum

= 50,8 % Ba.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab von

0,3950 Grm. getr. Substanz

0,245 Grm. Kohlensäure,

0,0595 Grm. Wasser,

entsprechend: 17,54 % C,

1,67 % H.

Die Resultate führen zu der Formel:

$C_4 H_4 Ba O_5$

wie folgende Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe veranschaulicht:

		Berechnet:	Gefunden:
C_4	= 48	= 17,84	17,54
H_4	= 4	= 1,49	1,67
Ba	= 137	= 50,93	50,8
O_5	= 80	= 29,74	—
	269	100,00.	

Die Mutterlauge des Barytsalzes krystallisirte nicht mehr und wurde zur Darstellung des Bleisalzes verwendet. Auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu derselben entstand anfangs kein Niederschlag, doch bildete sich derselbe bald sehr reichlich und war krystallinischer Natur. Nach dem Abfiltriren schied sich aus dem Filtrat wieder ein Bleisalz aus, doch war die Zusammensetzung der beiden Bleisalze im Wesentlichen dieselbe.

Die Analyse ergab:

1. 0,3755 Grm. gaben nach dem Glühen im Porzellantiegel

0,246 Grm. Bleioxyd,

entsprechend 0,2283 Grm. Blei

= 60,8 % Pb.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gab von 0,6045 Grm. Salz

0,3285 Grm. Kohlensäure,

0,0896 Grm. Wasser,

entsprechend:

14,8 % C,

1,6 % H.

2. 0,618 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen im Porzellantiegel

0,4032 Bleioxyd =

0,3742 Blei,

entsprechend 60,55 % Pb.

Durch die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd erhielt ich von

1,0530 Grm. Substanz

0,546 Grm. Kohlensäure,

0,1228 Grm. Wasser,

entsprechend 14,15 % C,

und 1,3 % H.

Diese Resultate führen zu der Formel

$C_4 H_4 Pb O_5$

wie die Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe zeigt.

	Berechnet:	Gefunden:
C_4 =	48 — 14,16	14,15 — 14,8
H_4 =	4 — 1,18	1,3 — 1,6
Pb =	207 — 61,06	60,55 — 60,8
O_5 =	80 — 23,60	— —
	339 100,00.	

Es sind demnach zwei Salze einer Säure nachgewiesen, die der Aepfelsäure isomer, in ihrem Verhalten jedoch von ihr verschieden sind. Ich gebe ihr den Namen: „Isoäpfelsäure.“

Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure hinterblieb beim Verdunsten der Lösung in Gestalt eines farblosen Syrups. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, die Säure in krystallinischem Zustand zu erhalten.

Ihre Bildung aus Brenztraubensäure erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$C_3H_4O_3 + CNH + 2H_2O = C_4H_6O_3 + NH_3$$

und ihre Constitution dürfte durch folgende Formel ausdrückbar sein:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(OH) \\ | \end{matrix} < \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH. \end{matrix}$$

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Strecker ausgeführt, und drücke ich hiemit demselben für seine freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Der Verfasser.